

FUTE 0 35/3174 87 8

L. JUN 2005 Mod. C.E. - 1-4-7

REC'D 18 MAR 2004

WIPO PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività Ufficio Italiano Brevetti e Marchi Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: P.C.T.

N. PCT/IT02/00823 DEL 23.12.2002

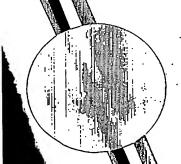


Si dichiara che l'unita copia è conforme ai aocumenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

1 6 FEB. 2004

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



IL DIRIGENTE

BEST AVAILABLE COPY



REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.



iving Office use only

2/00823

International Application No.

2 3 DEC 2002 International Filing Date

MINISTERO DELLE ATTIVITY EXCOUTTIVE

inzazioni ilenorale per lo sviluppo produiti o e lo competitività AFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) PIR139BWO

| Box No. I TITLE OF INVENTION Metal wire coated with a layer of metal material intended to reinforce elast | omeric materials and method |
|---|--|
| for producing the same | |
| Box No. II APPLICANT This person is also inventor | |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) | Telephone No. |
| PIRELLI PNEUMATICI S.p.A. | Facsimile No. |
| Viale Sarca 222 | Teleprinter No. |
| I-20126 MILANO Italy | |
| nary | Applicant's registration No. with the Office |
| State (that is, country) of nationality: State (that is, country) | of residence: |
| IT IT | |
| | the United States the States indicated in the Supplemental Box |
| Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) | |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country? The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) | This person is: |
| PAVAN Federico | applicant only |
| Via Pilati 4/a | applicant and inventor |
| I-50136 FIRENZE Italy | inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) |
| | Applicant's registration No. with the Office |
| State ("Let is, country") of nationality: State (that is, country) | of residence: |
| for the purposes of: States the United States of America | the United States the States indicated in of America only the Supplemental Box |
| Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet. | |
| Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR | CORRESPONDENCE |
| FF(*) State as somposed: Meriadonal Adminings as. | agent common representative |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) | Telephone No. +390258300013 |
| Elisa, GIANNESI Simona, CASTIGLIA Paolo [| Facsimile No. +390258301263 |
| PORTA, CHECCACCI & ASSOCIATI S.p.A. Viale Sabotino 19/2, I-20135 MILANO | Teleprinter No. |
| ltaly | A |
| | Agent's registration No. with the Office |
| Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common repr space above is used instead to indicate a special address to which correspondence sh | scentative in/han hose appointed and the |

Form PCT/RO/101 (first sheet) (March 2001; reprint July 2002)

See Notes to the request form



REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

| F | or s | (i | ring | Offic | e us | e oni | y - | |
|--------|------|----|------|-------|------|-------|-----|---|
| PCT/IT | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 8 | 2 | 3 |

International Application No.

23 DEC 2002

Applicant's or agent's file reference

International Filing Date

23/12/02

Direziono Generale por lo sviluppo produltivo e la competitività - Ufficio italiano brevetti e marchi -

Name of receiving Office and "PCT International Application"

(if desired) (12 characters maximum) PIR139BWO Box No. I TITLE OF INVENTION "Filo metallico rivestito da uno strato di materiale metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici e metodo per produrre lo stesso" Box No. II APPLICANT This person is also inventor Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) Telephone No. Facsimile No. PIRELLI PNEUMATICI S.p.A. Viale Sarca 222 Teleprinter No. I-20126 MILANO Italy Applicant's registration No. with the Office State (that is, country) of nationality: State (that is, country) of residence: This person is applicant all designated all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in for the purposes of: the Supplemental Box FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) Box No. III Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) This person is: applicant only PAVAN Federico Via Pilati 4/a applicant and inventor I-50136 FIRENZE inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Italy Applicant's registration No. with the Office State (that is, country) of nationality: State (that is, country) of residence: IT This person is applicant all designated all designated States except the United States of America the States indicated in the Supplemental Box the United States for the purposes of: States Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet. Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf common of the applicant(s) before the competent International Authorities as: agent representative Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation.

The address must include postal code and name of country.) Telephone No. +390258300013 BOTTERO Claudio, CHECCACCI Giorgio, RICCARDI Facsimile No. Elisa, GIANNESI Simona, CASTIGLIA Paolo +390258301263 PORTA, CHECCACCI & ASSOCIATI S.p.A. Teleprinter No. Viale Sabotino 19/2, I-20135 MILANO Italy Agent's registration No. with the Office Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Sheet No. ...2...

| Continuation of Box No. II. FURTHER APPLICANT(S) ANI | O/OR (FURTHER) INVENTOR(S) |
|--|---|
| If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be | included in the request. |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, fi The address must include postal code and name of country. The country of the ac Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is | dress indicated in this |
| AGRESTI Simone | - Approxime out |
| Via F. Ferrucci 274 | applicant and inventor |
| I-50047 PRATO | inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) |
| Italy | Applicant's registration No. with the Office |
| | tate (that is, country) of residence: |
| This person is applicant all designated for the purposes of: all designated States all designated States | the States indicated in of America only the States indicated in the Supplemental Box |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, furthe address must include postal code and name of country. The country of the address must include postal code and name of country. | ll official designation. This person is: |
| Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is in | adicated below.) applicant only |
| CAVALLOTTI Pietro Luigi | X applicant and inventor |
| Viale Abruzzi 72 I-20131 MILANO | inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) |
| Italy | |
| · | Applicant's registration No. with the Office |
| State (that is, country) of nationality: State (that is, country) of nationality: State (that is, country) of nationality: | ate (that is, country) of residence: |
| This person is applicant all designated all designated States of the purposes of: | es except of America only the States indicated in the Supplemental Box |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, ful The address must include postal code and name of country. The country of the add Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is in | ress indicated in this |
| NOBILI Luca | applicant and inventor |
| Via Marzabotto 27 | inventor only (If this check-box |
| I-20100 Milano Italy | is marked, do not fill in below.) |
| | Applicant's registration No. with the Office |
| IT IT | te (that is, country) of residence: |
| This person is applicant all designated all designated States of the purposes of: | f America only the Supplemental Box |
| Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full The address must include postal code and name of country. The country of the address the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is included in the applicant's State (that is, country) of the applicant is stated in t | ess indicated in this dicated below.) applicant only |
| · . | applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) |
| | Applicant's registration No. with the Office |
| State (that is, country) of nationality: | e (that is, country) of residence: |
| This person is applicant all designated all designated States for the purposes of: | except the United States the States indicated in the Supplemental Box |
| Further applicants and/or (further) inventors are indicated on anot | her continuation sheet. |

Sheet No. ...3...

| Box No. V DESIGNATION OF STATE | ES Mark the applicable check-boxes below: | ow; at least one must be marked. |
|--|--|---|
| The following designations are hereby mad | e under Rule 4.9(a): | |
| Regional Patent | | |
| AP ARIPO Patent: GH Ghana, (SL Sierra Leone, SZ Swaziland,) | TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda te of the Harare Protocol and of the PCT (if | W Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, a, ZM Zambia, ZW Zimbabwe, and any other tother kind of protection or treatment desired, |
| RU Russian Federation, TJ Tajik Patent Convention and of the PCT | istan, TM Turkmenistan, and any other State | a, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, which is a Contracting State of the Eurasian |
| Republic, DE Germany, DK Den IE Ireland, IT Italy, LU Luxembot any other State which is a Contra | mark, EE Estonia, ES Spain, FI Finland, FI rrg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portug cting State of the European Patent Conventi | and and Liechtenstein, CY Cyprus, CZ Czech R France, GB United Kingdom, GR Greece, al, SE Sweden, SK Slovakia, TR Turkey, and on and of the PCT G Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, |
| GA Gabon, GN Guinea, GQ Equ TD Chad, TG Togo, and any othe | atorial Guinea, GW Guinea-Bissau, ML M | ali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, I a Contracting State of the PCT (if other kind |
| National Patent (if other kind of protection | n or treatment desired, specify on dotted line) | · |
| AE United Arab Emirates | ☑ GM Gambia | X NZ. New Zealand |
| AG Antigua and Barbuda | HR Croatia | OM Oman PH Philippines |
| AL Albania | HU Hungary | PH Philippines |
| AM Armenia | Mai ID Indonesia | ▶ PL Poland |
| X AU Australia | IN India. | PO Portugal |
| AZ Azerbaijan | IS Iceland | RU Russian Federation |
| BA Bosnia and Herzegovina | ☑ JP Japan | |
| BB Barbados | KE Kenva | SD Sudan |
| BG Bulgaria | KG Kyrgyzstan | . SE Sweden |
| ⊠ BR Brazil | | |
| X BZ Belize | | SI Slovenia |
| CA Canada | | E SL Sierra Leone |
| CH & LI Switzerland and Liechtenstein | LC Saint Lucia | □ TJ Tajikistan |
| CN China | X LK Sri Lanka | ☑ TM Turkmenistan |
| CO Colombia | ☑ LR Liberia | X TN Tunisia |
| CR Costa Rica | LS Lesotho | TR Turkey |
| CU Cuba | K LT Lithuania | X TT Trinidad and Tobago |
| ☑ CZ Czech Republic | LU Luxembourg . | Mark The test possible comments |
| DK Denmark | MA Morocco | TZ United Republic of Tanzania UA Ukraine |
| DM Dominica | MD Republic of Moldova | |
| DZ Algeria | | US United States of America |
| EC Ecuador | MG Madagascar | |
| ₩ EE Estonia | MK The former Yugoslav Republic of | UZ Uzbekistan |
| ES Spain | Macedonia | |
| GB United Kingdom | MN Mongolia MWMalawi | X YU Yugoslavia |
| GD Grenada | MX Mexico | ZA South Airica |
| ☑ GE Georgia | MX Mexico | ZW Zimbabwe |
| ☑ GH Ghana | NO Norway | |
| Check-boxes below reserved for designating | States which have become party to the PCT | after ismance of this cheet |
| | | The resulting of this street. |
| | | O |
| Precautionary Designation Statement: In | addition to the designations made above, the | applicant also makes under Rule 4.9(b) all |
| other designations which would be permitted excluded from the scope of this statement. The any designation which is not confirmed before | under the PCT except any designation(s) is applicant declares that those additional designations are supplied to the supplicant declares that the supplicant declares the supplicant declares that the supplicant declares the supplicant de | ndicated in the Supplemental Box as being |
| applicant at the expiration of that time limit. (6 | Confirmation (including fees) must reach the re | ceiving Office within the 15-month time limit.) |

Form PCT/RO/101 (second sheet) (July 2002)

Supplemental Box

f ine supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.

- If, in any of the Boxes, except Boxes Nos. VIII(i) to (v) for which
 a special continuation box is provided, the space is insufficient
 to furnish all the information: in such case, write "Continuation
 of Box No..." (indicate the number of the Box) and furnish the
 information in the same manner as required according to the
 captions of the Box in which the space was insufficient, in
 particular:
 - Common Representative . PIRELLI PNEUMATICI S.p.A. Viale Sarca 222 I-20126 MILANO Italy
- (i) if more than two persons are to be indicated as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;
- (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
- (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
- (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
- (v) if, in Box No. V, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication "patent of addition," or "certificate of addition," or if, in Box No. V, the name of the United States of America is accompanied by an indication "continuation" or "continuation-in-part": in such case, write "Continuation of Box No. V" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;
- (vi) if, in Box No. VI, there are more than five earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI.
- 2. If, with regard to the precautionary designation statement contained in Box No. V, the applicant wishes to exclude any State(s) from the scope of that statement: in such case, write "Designation(s) excluded from precautionary designation statement" and indicate the name or two-letter code of each State so excluded.



| Sheet | No. | | 5 | |
|-------|-----|--|---|--|
| | | | | |

| Box No. VI PRIORITY | CLAIM | | | | | |
|--|--|---|--|---|--|--|
| The priority of the following | g earlier application(s) is here | by claimed: | | • | | |
| Filing date of earlier application | Number | - Where earlier application is: | | | | |
| (day/month/year) | of earlier application | national application: country | regional application:* regional Office | international application: receiving Office | | |
| item (I) | | | | | | |
| <u> </u> | | | | | | |
| item (2) | • | | | | | |
| item (3) | | | | | | |
| item (4) | | | | • | | |
| • | | | | | | |
| item (5) | | | | | | |
| • | · | | | | | |
| Further priority claims | are indicated in the Suppleme | ntal Box. | | | | |
| The receiving Office is reque if the earlier application was above as: | ested to prepare and transmit t filed with the Office which for t | to the International Bureau the purposes of this internat | a certified copy of the estional application is the re | arlier application(s) (only ecciving Office) identified | | |
| all items item (| 1) item (2) | item (3) item (| (4) item (5) | other, see Supplemental Box | | |
| * Where the earlier application Industrial Property or one Mo | on is an ARIPO application, in ember of the World Trade Ory | dicate at least one country ganization for which that ed | party to the Paris Conver arlier application was file | | | |
| Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)): | | | | | | |
| Box No. VII INTERNAT | Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY | | | | | |
| Choice of International Sea international search, indicate | rching Authority (ISA) (if two- the Authority chosen; the two- | vo or more International Se letter code may be used): | earching Authorities are c | ompetent to carry out the | | |
| ISA / | | | ••••••• | | | |
| Request to use results of ear International Searching Author | rlier search; reference to th | at search (if an earlier sea | arch has been carried out | by or requested from the | | |
| Date (day/month/year) | Numbe | er Countr | ry (or regional Office) | | | |
| Box No. VIII DECLARAT | NONS | | | | | |
| POZITO. VIA DECEMANI | 10113 | · | | | | |
| The following declarations a check-boxes below and indicate | re contained in Boxes Nos. Yes in the right column the number | VIII (i) to (v) (mark the app ber of each type of declarat | plicable tion): | Number of declarations | | |
| Box No. VIII (i) | Declaration as to the identity | of the inventor | | : | | |
| Box No. VIII (ii) | Declaration as to the applica date, to apply for and be gra | ant's entitlement, as at the inted a patent | international filing | | | |
| Box No. VIII (iii) | Declaration as to the applic date, to claim the priority of | ant's entitlement, as at the f the earlier application | international filing | : | | |
| Box No. VIII (iv) | Declaration of inventorship United States of America) | (only for the purposes of the | he designation of the | : | | |
| Box No. VIII (v) | Declaration as to non-prejud | icial disclosures or except | ions to lack of novelty | : | | |

| Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE | OF FILING . | 2,111 20 |
|--|--|---|
| This international application contains: (a) the following number of sheets in paper form: request (including declaration sheets) : 06 description (excluding sequence listing part) : 20 claims : 03 abstract : 01 drawings : 01 Sub-total number of sheets : 31 sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (b) below) Total number of sheets : 31 (b) sequence listing part of description filed in computer readable form (i) \(\subseteq \text{ only (under Section 801(a)(i))} \) Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which the sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii), in right column): Figure of the drawings which should accompany the abstract: 1 Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT Next to each signature, indicate the name of the person sign | This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item): 1. | of items : : : : : : : : : : : : : : : : : : |
| : Cloudes & | offer | |
| . Claudio BOTTERO | | |
| | | |
| Date of actual receipt of the purported international application: | 3 DEC 2002 23/12/02 | 2. Drawings: |
| 3. Corrected date of actual receipt due to later butimely received papers or drawings completing the purported international application: | t | received: |
| 4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2): | | not received: |
| 5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / | 6. Transmittal of search copy delayed until search fee is paid | |
| | For International Bureau use only | |
| Date of receipt of the record copy by the International Bureau: | | |

| | | _ |
|-------|-----|---|
| | | |
| Sheet | 3T- | 3 |
| | | |

| Box No. IX CHECK LI | OF FILING | | | | |
|--|--|--------------------|--|--|--|
| This international application contains: (a) the following number of sheets in paper form: | This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item): | Number of items | | | |
| request (including | 1. fee calculation sheet | ; | | | |
| declaration sheets) : 5 description (excluding | 2. original separate power of attorney | : | | | |
| sequence listing part) : 20 | 3. original general power of attorney | : | | | |
| claims : 03 | 4. copy of general power of attorney; reference number, if any: | | | | |
| abstract : 01 | 5. statement explaining lack of signature | | | | |
| drawings : 01 Sub-total number of sheets : 30 | 6. priority document(s) identified in Box No. VI as | | | | |
| Sub-total number of sheets: 30 - sequence listing part of | item(s): | | | | |
| description (actual number of sheets if filed in paper | 7. Translation of international application into (language): | | | | |
| form, whether or not also filed in computer readable form; see (b) below) | 8. separate indications concerning deposited microorganism or other biological material | • | | | |
| Total number of sheets : 30 | sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other)) | | | | |
| (b) sequence listing part of description filed in computer readable form | (i) copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the | | | | |
| (i) only (under Section 801(a)(i)) | international application): (ii) (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left | | | | |
| (ii) in addition to being filed in paper form (under Section 801(a)(ii)) | column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under | | | | |
| Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which the | Rule 13 <i>ter</i> : (iii) together with relevant statement as to the identity | | | | |
| sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii), in | of the copy or copies with the sequence listing part | | | | |
| right column): | mentioned in left column : | | | | |
| Figure of the drawings which Language of filing of the | | | | | |
| should accompany the abstract: Language of filing of the international application: | | | | | |
| Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE | | | | | |
| Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request). | | | | | |
| · | | | | | |
| | | | | | |
| Claudio Better | | | | | |
| . Clau | dio BOTTERO | | | | |
| | • | | | | |
| | | | | | |
| | · | · | | | |
| | | | | | |
| <u> </u> | دد | | | | |
| | For receiving Office use only | | | | |
| Date of actual receipt of the purported international application: | 23 DEC 2002 23/12/02 2. Draw | ings: | | | |
| Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application: | | | | | |
| 4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2): | not | received: | | | |
| 5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / | 6. Transmittal of search copy delayed until search fee is paid | | | | |
| | For International Bureau use only | | | | |
| Date of receipt of the record copy by the International Bureau: | · | | | | |
| | | | | | |

TITOLARE: Pirelli Pneumatici S.p.A.

TITOLO: Filo metallico rivestito da uno strato di materiale metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici e metodo per produrre lo stesso

DESCRIZIONE

5 <u>Campo dell'invenzione</u>

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, quali ad esempio semilavorati destinati al confezionamento di pneumatici, tubi, nastri trasportatori, cinghie di trasmissione e cavi. In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un filo metallico del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico.

La presente invenzione si riferisce inoltre ad un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, nonché ad una cordicella metallica comprendente una pluralità di siffatti fili metallici e ad un metodo per produrre la stessa.

15 Tecnica nota

10

20

Sono noti metodi per la produzione di fili metallici comprendenti un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico e destinati al rinforzo di materiali elastomerici, quali ad esempio semilavorati destinati al confezionamento di pneumatici. Questi ultimi vengono comunemente rinforzati annegando fili metallici o cordicelle metalliche (comprendenti una pluralità di fili metallici cordati tra loro) in un materiale elastomerico a formare, ad esempio, le strisce di cintura di un pneumatico. L'anima metallica di tali fili viene provvista di uno strato di rivestimento metallico per assolvere alla duplice funzione di garantire una adeguata resistenza alla corrosione di detti fili e di assicurare una buona adesione degli stessi al materiale elastomerico vulcanizzato.

- Sono ad esempio noti metodi per la produzione di fili di acciaio ottonato che prevedono essenzialmente le fasi descritte di seguito:
 - una fase di elettrodeposizione in due distinti bagni elettrolitici, in cui vengono successivamente attuate una ramatura e, rispettivamente, una zincatura dell'anima di acciaio;

10

15

20

25

- una fase di trattamento termico di diffusione dello zinco nel rame così deposti a formare la lega di ottone;
- una fase di decapaggio in soluzione acida, tipicamente di acido fosforico, per rimuovere gli ossidi di zinco formatisi in superficie in seguito alla fase di trattamento termico di diffusione; e
- una fase di trafilatura volta ad ottenere un prefissato diametro ed una prefissata resistenza meccanica del filo ottonato.

Metodi convenzionali di tale tipo, sebbene siano sostanzialmente idonei allo scopo, presentano tuttavia una serie di inconvenienti ad oggi non superati, primi fra tutti il numero eccessivo di fasi, la durata eccessiva della suddetta fase di diffusione e la riduzione della resistenza meccanica del filo conseguente a tale fase di diffusione. Inoltre, nello strato di rivestimento in ottone si riscontrano indesiderati gradienti di concentrazione di rame in direzione radiale ed in direzione assiale del filo, nonché una variabilità della quantità di ottone sia in direzione assiale sia in direzione radiale del filo. Più in dettaglio, le variazioni della percentuale di rame in direzione radiale del filo raggiungono valori pari a circa ±3%, la zona radialmente più esterna dello strato di ottone essendo generalmente più ricca in zinco e la zona radialmente più interna dello strato di ottone, quella cioè in corrispondenza dell'interfaccia con l'acciaio, essendo più ricca in rame. Le variazioni della percentuale di rame in direzione assiale del filo raggiungono valori pari a circa ±2%. Per quanto riguarda le variazioni della quantità di ottone, queste raggiungono valori di 0,5 g di ottone/kg di acciaio sia in direzione assiale sia in direzione radiale del filo, per cui lo spessore dello strato di ottone risulta non uniforme.

Ai suddetti inconvenienti si aggiungono la possibilità che si formi ottone β di struttura cubica a corpo centrato, la cui presenza, particolarmente se in concentrazione superiore al 10%, rende estremamente difficoltosa la fase di trafilatura e comporta un'eccessiva usura delle filiere, nonché il rischio che sussistano zone di filo non completamente ricoperte e/o contenenti quantità inaccettabili (dell'ordine di circa 50 mg/m²) di impurezze quali ossidi di fosforo e zolfo.

10

15

20

25

Più in particolare, per quanto riguarda il fosforo, questa impurezza è presente sotto forma di fosfati in una quantità compresa generalmente nell'intervallo 10-70 mg/kg di acciaio. Tali fosfati derivano, oltre che dall'acido fosforico utilizzato nella suddetta fase di decapaggio, anche dai fosfati presenti nel bagno di ramatura e da quelli presenti nel lubrificante utilizzato nella fase di trafilatura.

Sono inoltre noti metodi per il rivestimento di fili metallici, quale ad esempio quello descritto nel brevetto US 4.517.066, che prevedono, allo scopo di conseguire una adeguata adesione del filo rivestito ai materiali elastomerici, di effettuare una fase di deposizione mediante vaporizzazione ionica (*sputtering*) per applicare un film metallico estremamente sottile sull'anima del filo. Il film metallico ha uno spessore così sottile (da qualche Å a 0,4 µm) da comportare tuttavia il rischio che zone più o meno ampie della superficie dell'anima non siano perfettamente ricoperte ovvero che zone superficiali pur sostanzialmente ricoperte siano rovinate da difetti superficiali, non garantendo così una adeguata resistenza alla corrosione del filo.

Analogamente, sempre per ottenere una adeguata adesione del filo rivestito ai materiali elastomerici, nel brevetto US 5.403.419 è descritto un metodo per il rivestimento di fili metallici in cui un sottile film metallico è deposto mediante processi di deposizione sotto vuoto, deposizione ionica, vaporizzazione ionica magnetica a corrente continua o a radio frequenza, vaporizzazione ionica bipolare o vaporizzazione ionica a radiofrequenza.

Sommario dell'invenzione

La Richiedente ha percepito la necessità di approntare un metodo per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, più rapido ed efficace rispetto ai metodi della tecnica nota, mediante il quale si possa al contempo realizzare un filo metallico provvisto di uno strato di rivestimento di migliorata qualità, in particolare con riferimento alla uniformità e omogeneità dello stesso, e di migliorata resistenza alla corrosione, con conseguente positiva ricaduta sulla adesione del filo ai materiali elastomerici.

15

In accordo con un suo primo aspetto, la presente invenzione riguarda un metodo per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, detta anima avendo un diametro iniziale prefissato, il quale comprende le seguenti fasi di:

- 5 a) far avanzare detta anima lungo una prefissata direzione di avanzamento;
 - b) depositare su detta anima uno strato di rivestimento metallico di spessore iniziale prefissato mediante una tecnica di deposizione al plasma; e
 - c) trafilare l'anima rivestita così ottenuta sino ad ottenere un filo comprendente un'anima avente un diametro finale inferiore al suddetto diametro iniziale prefissato ed uno strato di rivestimento metallico di spessore finale inferiore al suddetto spessore iniziale prefissato.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con le espressioni: "diametro iniziale dell'anima" e "spessore iniziale dello strato di rivestimento", si intende indicare il diametro dell'anima e, rispettivamente, lo spessore dello strato di rivestimento prima della trafilatura dell'anima rivestita.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con l'espressione: "diametro finale dell'anima" e "spessore finale dello strato rivestimento", si intende indicare il diametro dell'anima e, rispettivamente, lo spessore dello strato rivestimento ottenuti in seguito a trafilatura dell'anima rivestita.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con l'espressione:
"tecnica di deposizione al plasma", si intende indicare una qualsiasi tecnica di
deposizione che impieghi plasma quale mezzo per attivare la vaporizzazione del metallo
da depositare (come ad esempio nella vaporizzazione ionica (sputtering) e nella
evaporazione ad arco voltaico), quale veicolo del metallo da depositare (come ad
esempio nella spruzzatura al plasma (plasma spray)) o quale mezzo per dissociare i gas
di processo (come ad esempio nella deposizione chimica in fase vapore attivata da
plasma (PECVD)) in una camera di deposizione.

In primo luogo, grazie al fatto che lo strato di rivestimento metallico viene depositato mediante una tecnica di deposizione al plasma, è vantaggiosamente possibile ottenere un

10

15

filo rivestito in modo uniforme ed omogeneo, tale da minimizzare sia le variazioni di quantità di metallo deposto in direzione assiale ed in direzione radiale del filo sia, nel caso in cui vengano depositati strati costituiti da leghe metalliche, la formazione di gradienti di concentrazione di un componente di dette leghe in direzione assiale ed in direzione radiale del filo. Tali caratteristiche di uniformità ed omogeneità del rivestimento sono particolarmente importanti ai fini dell'ottenimento delle desiderate proprietà di resistenza alla corrosione.



In secondo luogo, il metodo dell'invenzione è più rapido rispetto ai metodi della tecnica nota in quanto non richiede una fase di trattamento termico di diffusione successivamente all'applicazione dello strato di rivestimento metallico - fase di trattamento termico di diffusione prevista, nei metodi della tecnica nota, a valle dell'elettrodeposizione - né una successiva fase di decapaggio in acido fosforico. L'eliminazione del trattamento termico di diffusione consente a sua volta di eliminare l'inevitabile riduzione della resistenza meccanica conseguente a tale trattamento termico riscontrata nei fili prodotti con i metodi della tecnica nota.

Inoltre, la tecnica di deposizione al plasma permette di ottenere uno strato di rivestimento avente una struttura cristallina convenientemente deformabile nella successiva fase di trafilatura.

Così, ad esempio, qualora lo strato di rivestimento metallico comprenda ottone, la tecnica di deposizione al plasma permette di ottenere uno strato di ottone avente una struttura cristallina costituita da ottone α (cubica a facce centrate). La deformabilità dell'ottone α agevola la successiva fase di trafilatura, consentendo al contempo una riduzione dell'usura delle filiere rispetto all'usura riscontrata nella trafilatura di fili rivestiti da uno strato di ottone contenente ottone β (cubica a corpo centrato).

25 Infine, viene drasticamente ridotta la quantità di impurezze presenti nello strato di rivestimento rispetto a quanto si riscontra nei fili prodotti mediante i metodi della tecnica nota. Per quanto riguarda il fosforo, ad esempio, in un filo metallico prodotto mediante il metodo dell'invenzione lo strato di rivestimento contiene non più di 10 mg di fosforo in forma di fosfati/kg di metallo costituente l'anima metallica.

15

20

25

Preferibilmente, le suddette fasi di avanzamento, di deposizione e di trafilatura del metodo secondo l'invenzione sono attuate in modo sostanzialmente continuo.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con l'espressione: "in modo sostanzialmente continuo", si intende indicare l'assenza tra i vari stadi del processo di stoccaggi intermedi dei semilavorati, così da poter produrre con continuità un filo rivestito di lunghezza indefinita o, previa cordatura di una pluralità di tali fili rivestiti, una cordicella metallica di lunghezza indefinita, in un'unica linea di produzione. Il processo complessivo può eventualmente includere anche una serie di fasi preliminari volte ad ottenere un'anima metallica a partire da una vergella, quali ad esempio una rimozione per via meccanica di parte dello strato di ossidi presenti, nota nel settore con il termine di scagliatura, ed una trafilatura preliminare a secco della vergella.

In accordo con una forma attuativa preferita del metodo dell'invenzione, l'anima del filo viene fatta avanzare ad una velocità compresa nell'intervallo da circa 10 a circa 80 m/min. In tal modo, si può vantaggiosamente ottenere un filo metallico rivestito da uno strato di rivestimento metallico di spessore desiderato mediante un unico processo produttivo attuato in modo sostanzialmente continuo dalla fase di produzione dell'anima metallica del filo alla fase di trafilatura dell'anima rivestita, eventualmente inclusi i convenzionali trattamenti preliminari effettuati sull'anima, quale ad esempio un trattamento termico di patentamento in forno dell'anima, ed eventualmente incluse anche le convenzionali fasi preliminari di lavorazione di una vergella di cui sopra. Nel caso della produzione di una cordicella metallica comprendente una pluralità di fili metallici rivestiti, il metodo di produzione dell'invenzione comprende, successivamente alla fase di trafilatura, una ulteriore fase di cordatura.

Preferibilmente, l'anima metallica viene fatta avanzare secondo un percorso tale da essere sottoposta alla suddetta fase di deposizione una pluralità di volte. In altre parole, il filo viene fatto ripassare lungo una zona di deposizione della camera di deposizione per un numero prefissato di volte.

In tal modo, è vantaggiosamente possibile depositare un adeguato spessore iniziale di

20

25

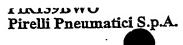
rivestimento anche su un'anima mantenuta ad una velocità di avanzamento elevata, dell'ordine degli 80 m/min. A titolo illustrativo, l'anima può essere fatta avanzare, ad esempio mediante idonei mezzi di rinvio dell'anima predisposti nella camera di deposizione, secondo un percorso di andata e ritorno da percorrere un numero prefissato di volte che aumenta il tempo di residenza dell'anima in tale camera sino al raggiungimento di uno spessore iniziale di rivestimento desiderato.

Inoltre, il metodo dell'invenzione prevede che la fase di deposizione venga preferibilmente effettuata contemporaneamente su una pluralità di fili fatti avanzare lungo una prefissata direzione di avanzamento, in modo da aumentare vantaggiosamente la produttività del metodo.

In accordo con una forma di attuazione preferita del metodo dell'invenzione, la suddetta tecnica di deposizione al plasma è scelta nel gruppo comprendente: vaporizzazione ionica (*sputtering*), evaporazione ad arco voltaico, spruzzatura al plasma, deposizione chimica in fase vapore attivata da plasma (PECVD).

15 Preferibilmente, la tecnica di deposizione utilizzata dal metodo dell'invenzione è la vaporizzazione ionica. In tal caso il controllo della composizione di uno strato di rivestimento costituito da una lega risulta vantaggiosamente migliorato e semplificato, in quanto per ottenere una lega di composizione desiderata è sufficiente impiegare un catodo costituito da una lega di tale composizione.

Per effettuare una vaporizzazione ionica può essere impiegata una camera di deposizione convenzionale provvista di una pompa per il vuoto atta ad instaurare una pressione prefissata e di mezzi di alimentazione di un gas di trasporto. Nella camera di deposizione è predisposto almeno un catodo costituito dal metallo che si intende depositare, ad esempio in forma di tubo nel quale l'anima del filo da rivestire, costituente l'anodo, è destinata a scorrere. In alternativa, il catodo può essere predisposto anche in forma di piastra circolare o rettangolare. La vaporizzazione ionica consiste essenzialmente in un bombardamento ionico del catodo, tipicamente ad una energia pari a circa 200-500 eV, con ioni del gas di trasporto ottenuti sotto l'azione di un campo elettrico generato applicando una tensione sufficiente tra catodo ed anodo. Più



15

20

25

in particolare, ioni del gas di trasporto vengono accelerati verso il catodo, causando essenzialmente una serie di collisioni con conseguente emissione di atomi del catodo che si dirigono verso l'anodo, vale a dire verso l'anima, verso la quale vengono altresì accelerati elettroni liberi. Gli elettroni liberi ionizzano per collisione altri atomi di gas di trasporto, per cui il processo si ripete e si autosostiene finché viene fornita energia sufficiente.

Preferibilmente, la tecnica di deposizione è la vaporizzazione ionica magnetica (magnetron sputtering) che, grazie all'effetto esercitato dal campo magnetico sulle particelle elettricamente cariche, ed in particolare grazie ad una azione di confinamento degli elettroni in vicinanza del catodo e ad un aumento della densità del plasma, consente di incrementare la velocità di deposizione.

In alternativa, la tecnica di deposizione può essere l'evaporazione ad arco voltaico, consistente in un bombardamento ionico o elettronico, tipicamente ad un'energia dell'ordine di 100 eV, del metallo da depositare.

La tecnica di deposizione al plasma può consistere altresì nella cosiddetta spruzzatura al plasma, essenzialmente consistente nell'invio in un getto di plasma di polveri sottili del metallo da depositare, preferibilmente dell'ordine di 0,1 µm. Le polveri, accelerate e riscaldate dal plasma fino al raggiungimento del punto di fusione del metallo, vengono dirette sull'anima metallica da rivestire, dando luogo ad un rivestimento costituito da una pluralità di strati sovrapposti di particelle metalliche.

La tecnica di deposizione al plasma mediante la quale viene attuata la suddetta fase di deposizione del metodo dell'invenzione può essere anche la deposizione chimica in fase vapore attivata da plasma (PECVD). Tale tecnica consiste essenzialmente nella dissociazione al plasma di gas precursori in una camera ad alto vuoto (per esempio ad una pressione pari a circa 0,1-10 Torr). Preferibilmente, i gas precursori comprendono composti metallo-organici, quali ad esempio trimetilvinilsilano esafluoro acetilacetonato di rame ((hfac)Cu(VTMS)), viniltrimetossisilano esafluoro pentadionato di rame ((hfac)Cu(VTMOS)), dietilzinco, difenilzinco, che hanno vantaggiosamente temperature di decomposizione basse, dell'ordine dei 25-80°C.

10

15

20

Preferibilmente, l'anima metallica è realizzata in acciaio, che è un materiale particolarmente adatto al rinforzo di materiali elastomerici quali i semilavorati destinati al confezionamento di pneumatici.

Lo strato di rivestimento può comprendere un metallo o una lega metallica binaria o ternaria.

Preferibilmente, il metallo di rivestimento è scelto nel gruppo comprendente: rame, zinco, manganese, cobalto, stagno, molibdeno, ferro e loro leghe.

Ancora più preferibilmente, il metallo di rivestimento è ottone. Vantaggiosamente, un filo comprendente un'anima rivestita da uno strato di ottone è provvisto di una elevata resistenza alla corrosione.

In accordo con una forma realizzativa preferita, il metallo di rivestimento è ottone contenente da circa 60 a circa 72% in peso di rame e, ancora più preferibilmente, ottone contenente da circa 64 a circa 67% in peso di rame.

Qualora il rame sia presente in una percentuale superiore al 60%, infatti, viene vantaggiosamente evitata la indesiderata formazione di ottone β mentre, qualora il rame sia presente in percentuale superiore al 72%, il filo risulta eccessivamente reattivo con il materiale elastomerico che è destinato a rinforzare. Tale reattività del filo con il materiale elastomerico porta alla formazione di uno strato di solfuri sul filo di elevato spessore che risulta fragile, provocando un indesiderato decadimento delle proprietà del prodotto composito risultante.

Preferibilmente, il metallo di rivestimento è una lega scelta nel gruppo costituito da: Zn-Co, Zn-Mn, Cu-Zn-Mn, Zn-Co-Mo, Cu-Zn-Sn.

Rivestendo l'anima metallica con una di tali leghe, la resistenza alla corrosione di un filo rivestito da una lega di questo tipo è ulteriormente migliorata.

Preferibilmente, il metodo dell'invenzione comprende la fase di depositare un metallo di rivestimento costituito da una lega ternaria Cu-Zn-Mn avente una composizione 63% di Cu, 34% di Zn, 3% di Mn.

La composizione preferita della lega Zn-Co è 99% di Zn, 1% di Co, la composizione preferita della lega Zn-Mn è 98% di Zn, 2% di Mn, la composizione preferita della lega



15

20

25

Zn-Co-Mo è 99% di Zn, 0,5% di Co, 0,5% di Mo, mentre la composizione preferita della lega Cu-Zn-Sn è 67% di Cu, 30% di Zn, 3% di Sn.

Preferibilmente, lo spessore iniziale dello strato di rivestimento metallico è pari ad almeno 0,5 µm circa.

Ancora più preferibilmente, lo spessore iniziale dello strato di rivestimento metallico è compreso tra circa 0,5 e circa 2 μm.

In tal modo, si ha un valore ottimale dello spessore iniziale dello strato di rivestimento in vista della fase di trafilatura dell'anima così rivestita, il che consente di ottenere il desiderato valore di diametro finale dell'anima ed un vantaggioso aumento delle proprietà di resistenza meccanica del filo. A titolo illustrativo, un filo avente un carico di rottura iniziale - cioè prima della fase di trafilatura dell'anima rivestita - pari a circa 1200 MPa può raggiungere - in seguito alla fase di trafilatura dell'anima rivestita - un carico di rottura finale di circa 3200 MPa.

Preferibilmente, la fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere un'anima avente un diametro finale ridotto di circa il 75-95% rispetto al diametro iniziale dell'anima, più preferibilmente di circa l'80-90% e, ancora più preferibilmente, di circa l'85% rispetto al diametro iniziale.

In accordo con una forma di attuazione preferita del metodo dell'invenzione, la fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere uno strato di rivestimento avente uno spessore finale ridotto di circa il 75-95% rispetto allo spessore iniziale dello strato di rivestimento, più preferibilmente di circa il 78-88% e, ancora più preferibilmente, di circa l'83% dello spessore iniziale.

Preferibilmente, il diametro iniziale dell'anima è compreso tra circa 0,85 mm e circa 3 mm e la fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere un'anima avente un diametro finale compreso nell'intervallo 0,10-0,50 mm.

Preferibilmente, lo spessore iniziale dello strato di rivestimento è compreso tra circa 0,5 e circa 2 µm e la fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere uno strato di rivestimento metallico avente uno spessore finale compreso nell'intervallo 80-350 nm. In accordo con un suo secondo aspetto, la presente invenzione riguarda un filo metallico

destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, ottenuto mediante il suddetto metodo di produzione.

Vantaggiosamente, grazie alle caratteristiche del metodo dell'invenzione di cui sopra, il filo dell'invenzione comprende uno strato di rivestimento metallico uniforme ed omogeneo e possiede una migliorata resistenza meccanica.

Inoltre, viene vantaggiosamente ottenuto un filo comprendente uno strato di ottone avente una struttura cristallina costituita da ottone α, facilmente deformabile nella successiva fase di trafilatura.

Vantaggiosamente, un filo metallico prodotto mediante il metodo dell'invenzione comprende uno strato di rivestimento metallico sostanzialmente privo di impurezze e, in particolare, sostanzialmente privo di fosforo, vale a dire uno strato di rivestimento contenente meno di 10 mg di fosforo in forma di fosfati/kg di metallo costituente l'anima metallica del filo.

La presente invenzione riguarda altresì un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, il quale si caratterizza per il fatto che il metallo di rivestimento è ottone e per il fatto che la variazione in percentuale della quantità di rame nello strato di rivestimento è inferiore a circa l'1% in direzione radiale del filo.

20 Preferibilmente, l'anima metallica è realizzata in acciaio.

25

Preferibilmente, il metallo di rivestimento è ottone contenente da circa 60 a circa 72% in peso di rame e, ancora più preferibilmente, ottone contenente da circa 64 a circa 67% in peso di rame.

Preferibilmente, la variazione in percentuale della quantità di rame nello strato di rivestimento è inferiore a circa lo 0,5% in direzione assiale del filo.

In accordo con un'ulteriore forma realizzativa preferita del filo metallico dell'invenzione, la variazione in peso della quantità di ottone nello strato di rivestimento è inferiore a circa 0,15 g di ottone/kg di acciaio in direzione assiale del filo.

Preferibilmente, la variazione in peso della quantità di ottone nello strato di rivestimento

10

15

20

25

è inferiore a circa 0,15 g di ottone/kg di acciaio in direzione radiale del filo.

Preferibilmente, il metallo di rivestimento del filo dell'invenzione è costituito da una lega ternaria Cu-Zn-Mn avente una composizione 63% di Cu, 34% di Zn, 3% di Mn.

La composizione preferita della lega Zn-Co è 99% di Zn, 1% di Co, la composizione preferita della lega Zn-Mn è 98% di Zn, 2% di Mn, la composizione preferita della lega Zn-Co-Mo è 99% di Zn, 0,5% di Co, 0,5% di Mo, mentre la composizione preferita della lega Cu-Zn-Sn è 67% di Cu, 30% di Zn, 3% di Sn.

Preferibilmente, il filo dell'invenzione comprende un'anima avente un diametro compreso nell'intervallo 0,10-0,50 mm. Preferibilmente, il filo dell'invenzione comprende uno strato di rivestimento metallico avente uno spessore compreso nell'intervallo 80-350 nm.

Infine, la presente invenzione riguarda un metodo per produrre una cordicella metallica destinata al rinforzo di materiali elastomerici così come definito dalla allegata rivendicazione 25 ed una cordicella metallica di tale tipo così come definita dalla allegata rivendicazione 26.

Breve descrizione della figura

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dell'invenzione appariranno maggiormente dalla descrizione di alcune forme di attuazione preferite di un metodo secondo l'invenzione per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, fatta qui di seguito con riferimento al disegno allegato in cui, a titolo indicativo e non limitativo, è rappresentato uno schema di attuazione di detto metodo.

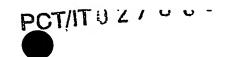
Nel disegno la figura 1 è un diagramma di flusso che illustra una modalità di attuazione preferita del metodo dell'invenzione per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima ed uno strato di rivestimento metallico.

Descrizione dettagliata delle forme realizzative preferite

Una forma di attuazione preferita del metodo dell'invenzione per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima

10

25



metallica ed uno strato di rivestimento metallico, è illustrata in un diagramma di flusso raffigurato nella figura 1.

Con riferimento a tale figura, in una serie di fasi preliminari al metodo dell'invenzione, viene effettuata una corrispondente serie di trattamenti preliminari, di per sé convenzionali, quali, nell'ordine, una scagliatura di una vergella di metallo, una trafilatura a secco della stessa volta ad ottenere un'anima di filo di diametro iniziale prefissato ed un trattamento termico di patentamento dell'anima così ottenuta.

Queste ultime due fasi, vale a dire la trafilatura ed il patentamento, possono essere attuate una pluralità di volte nel caso in cui si desiderino sensibili riduzioni di sezione o si trattino metalli aventi un elevato carico di rottura a trazione, come ad esempio è il caso degli acciai con un contenuto di carbonio pari a circa lo 0,8%.

Successivamente alla fase di patentamento, il filo può essere inoltre sottoposto a decapaggio elettrolitico, ad esempio con acido solforico, oppure a plasma etching, ad esempio bombardando il filo con ioni argon.

In una prima fase del metodo dell'invenzione, l'anima metallica viene fatta avanzare lungo una prefissata direzione di avanzamento.

In una seconda fase del metodo dell'invenzione, sull'anima metallica viene depositato uno strato di rivestimento metallico di spessore iniziale prefissato mediante una tecnica di deposizione al plasma.

20 In accordo con una forma attuativa preferita del metodo dell'invenzione, la tecnica di deposizione al plasma può essere ad esempio la vaporizzazione ionica.

A tale scopo, si può impiegare una camera di deposizione contenente un gas di trasporto a pressione prefissata in cui è predisposto un catodo costituito dal metallo che si intende depositare, ad esempio di ottone, preferibilmente di forma tubolare o piastriforme, ed in cui un anodo, costituito dall'anima da rivestire, viene fatto scorrere all'interno del catodo tubolare o, rispettivamente, parallelamente al catodo piastriforme.

Nella camera di deposizione viene inoltre preferibilmente predisposta una pluralità di mezzi di rinvio dell'anima per aumentare il tempo di residenza dell'anima nella camera di deposizione e permettere così il raggiungimento dello spessore iniziale desiderato di

15

20

rivestimento anche ad alte velocità di avanzamento dell'anima, preferibilmente comprese tra circa 10 e circa 80 m/min.

Preferibilmente, la vaporizzazione ionica viene effettuata adottando una pressione dell'ordine di 10⁻³ mbar, una tensione applicata agli elettrodi compresa tra circa 100 e circa 1000 V ed una corrente compresa tra circa 0,1 e circa 10 A. A seguito della conseguente scarica, ioni del gas di trasporto vengono accelerati verso il catodo di metallo da depositare e atomi di tale metallo vengono vaporizzati verso l'anima da rivestire.

Rispettando gli anzidetti valori preferiti di tensione, di corrente e di pressione del gas, si raggiunge vantaggiosamente una velocità di deposizione dell'ottone compresa nell'intervallo da circa 100 a circa 1000 nm/min a seconda della distanza tra catodo e anodo e della forma del catodo.

In accordo con una terza fase del metodo dell'invenzione, l'anima così rivestita viene trafilata sino ad ottenere un'anima di diametro finale inferiore al diametro iniziale prefissato ed uno strato di rivestimento metallico di spessore finale inferiore allo spessore iniziale prefissato.

Preferibilmente, come illustrato dal corrispondente blocco del diagramma di figura 1, tale fase di trafilatura dell'anima rivestita è effettuata in un bagno di emulsione, ad esempio contenente un olio lubrificante di per sè convenzionale, e preferibilmente mediante l'impiego di filiere in carburo di tungsteno, anch'esse di per sè convenzionali. La trafilatura dell'anima rivestita risulta facilitata dalle caratteristiche di deformabilità dell'ottone, costituito essenzialmente da fase α , ottenuto mediante la suddetta tecnica di deposizione al plasma.

Al termine di tale fase di trafilatura del metodo dell'invenzione, si ottiene un filo metallico rivestito uniformemente ed omogeneamente da uno strato di rivestimento metallico.

Infine, una ulteriore fase di cordatura di una pluralità di fili rivestiti ottenuti come descritto sopra consente di ottenere una cordicella destinata al rinforzo di materiale elastomerici, quali ad esempio le strisce di cintura di un pneumatico.

10

15

20

25

In accordo con una ulteriore forma di attuazione preferita del metodo dell'invenzione, per attuare la fase di deposizione dello strato di rivestimento metallico vengono predisposti due catodi nella camera di deposizione, il che consente di raddoppiare le velocità di deposizione rispetto alle velocità conseguibili mediante l'impiego di un solo catodo. Nel caso in cui siano predisposti due catodi piastriformi, questi vengono disposti parallelamente tra loro e il filo da rivestire viene fatto avanzare in una posizione intermedia ai catodi e ad una distanza prefissata dagli stessi, preferibilmente compresa tra circa 1 e 10 cm.

In accordo con una forma realizzativa preferita del filo metallico dell'invenzione destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, lo strato di rivestimento può comprendere una lega metallica ternaria, quale ad esempio Cu-Zn-Mn, preferibilmente avente una composizione 63% di Cu, 34% di Zn, 3% di Mn.

Per depositare su un'anima metallica, ad esempio di acciaio, uno strato di rivestimento metallico di tale tipo si possono ad esempio prevedere due forme di attuazione alternative del metodo dell'invenzione.

In accordo con una prima forma di attuazione, il metodo prevede una fase di deposizione dello strato di rivestimento sull'anima tramite vaporizzazione ionica in modo del tutto analogo a quanto descritto sopra con riferimento alla deposizione di uno strato di ottone, l'unica differenza consistendo nella composizione del catodo, che deve essere in tal caso costituito dalla suddetta lega ternaria e nella desiderata composizione. In accordo con una seconda forma di attuazione, il metodo prevede due fasi consecutive di deposizione tramite vaporizzazione ionica o un'altra tecnica di deposizione al plasma. Più precisamente, in una prima fase, sull'anima viene depositato uno strato di ottone impiegando un corrispondente catodo di ottone, mentre, in una seconda fase, sull'anima ottonata viene depositato uno strato di manganese impiegando un corrispondente catodo di manganese.

In alternativa al manganese, possono essere depositati altri elementi chimici analogamente destinati ad aumentare la resistenza alla corrosione del filo e l'adesione

10

15

20

25

dello stesso al materiale elastomerico, in particolare l'adesione dopo invecchiamento, quali ad esempio cobalto, stagno, molibdeno, ferro.

Indipendentemente dalla natura dello strato di rivestimento metallico, qualora il rivestimento dell'anima venga realizzato mediante due fasi consecutive di deposizione, una prima fase di deposizione di un rivestimento metallico costituito da una lega binaria ed una seconda fase di deposizione di un rivestimento monocomponente, lo spessore iniziale dello strato di rivestimento in lega binaria è preferibilmente compreso tra circa 0,5 e circa 2 μm, mentre lo spessore iniziale dello strato di rivestimento monocomponente è preferibilmente compreso tra circa 0,01 e circa 0,2 μm.

Naturalmente, ciascuna delle suddette fasi del metodo dell'invenzione può essere attuata in modo contemporaneo su una pluralità di fili.

L'invenzione è ulteriormente descritta mediante il seguente esempio illustrativo.

ESEMPIO 1

Con riferimento alla figura 1, in una serie di fasi preliminari al metodo dell'invenzione è stata effettuata una corrispondente serie di trattamenti preliminari su una vergella di acciaio del diametro di circa 5,5 mm. Nell'ordine, sono state effettuate in modo sostanzialmente continuo una scagliatura della vergella, una trafilatura a secco della vergella, al termine della quale si è ottenuta un'anima di filo di diametro iniziale pari a circa 1,4 mm, ed un trattamento di patentamento dell'anima, consistente in un riscaldamento in forno ad una temperatura di circa 950°C ed in un successivo raffreddamento ad una temperatura di circa 550°C. La velocità di uscita dal forno dell'anima era pari a circa 36 m/min. Successivamente alla fase di patentamento, il filo è stato sottoposto a decapaggio elettrolitico con acido solforico in modo sostanzialmente continuo, facendo avanzare l'anima sostanzialmente alla suddetta velocità.

In accordo con una prima fase del metodo dell'invenzione, l'anima di acciaio è stata fatta avanzare in modo sostanzialmente continuo lungo una prefissata direzione di avanzamento. Più in particolare, l'anima di acciaio è stata alimentata all'interno di una camera di deposizione quale quella descritta sopra, contenente in particolare, quale gas di trasporto, argon, e comprendente un catodo di forma tubolare di diametro pari a circa

10

15

20

30 mm, costituito da ottone contenente il 64% in peso di rame e zinco a completamento. L'anima di acciaio è stata alimentata in modo sostanzialmente continuo in tale camera ad una velocità di circa 36 m/min e, in accordo con una seconda fase del metodo, sull'anima di acciaio è stato quindi depositato in modo sostanzialmente continuo, mediante vaporizzazione ionica, uno strato di rivestimento di ottone, di spessore iniziale pari a circa 1,4 μm.

A tale scopo, dopo aver instaurato una pressione di circa 10⁻³ mbar all'interno della camera di deposizione, l'anima (vale a dire l'anodo) è stata introdotta nel catodo tubolare di ottone ad una velocità di circa 36 m/min ed è stata fatta scorrere più volte mediante i mezzi di rinvio all'interno del catodo tubolare di ottone sino al raggiungimento del suddetto spessore di rivestimento iniziale.

Più in particolare, è stata usata una tensione pari a circa 300 V ed una corrente pari a circa 0,5 A. Con tali valori preferiti di tensione, di corrente e con l'anzidetto valore preferito di pressione del gas, nell'esempio effettuato, in cui la distanza tra catodo e anodo è stata mantenuta pari a circa 29 mm, si è raggiunta una velocità di deposizione dell'ottone pari a circa 300 nm/min.

Successivamente, in accordo con una terza fase del metodo dell'invenzione, l'anima di acciaio così rivestita è stato trafilata in modo sostanzialmente continuo in un bagno contenente un olio lubrificante utilizzando filiere in carburo di tungsteno, sino ad ottenere un'anima di diametro finale pari a circa 0,25 mm ed uno strato di rivestimento metallico di spessore finale pari a circa 0,2 μm.

La trafilatura dell'anima così rivestita è risultata facilitata grazie alle caratteristiche di deformabilità del rivestimento di ottone che, ad un'analisi mediante diffrazione a raggi X, è risultato essere costituito da sola fase α .

Al termine della suddetta fase di trafilatura, si è ottenuto un filo di acciaio rivestito uniformemente ed omogeneamente da ottone.

Un'analisi mediante spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS) condotta su fili di acciaio rivestiti da uno strato di rivestimento di ottone prodotti in accordo con l'esempio di attuazione del metodo sopra illustrato ha permesso di stabilire che il contenuto di

15

20

25

rame dello strato di rivestimento di ottone era compreso nell'intervallo 63,5-64,5% in direzione assiale del filo.

Un'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) dei medesimi fili ha permesso di stabilire che il contenuto di rame dello strato di rivestimento di ottone era compreso tra 63-65% in direzione radiale del filo.

Inoltre, un'analisi mediante AAS dei medesimi fili ha permesso di stabilire che la variazione in peso della quantità di ottone nello strato di rivestimento era pari a circa ±0,15 g di ottone/kg di acciaio sia in direzione assiale sia in direzione radiale del filo.

Infine, a parità di natura e composizione dello strato di rivestimento, prove di resistenza meccanica a trazione hanno evidenziato un aumento della resistenza meccanica dei fili prodotti mediante il metodo dell'invenzione pari al 5-10% rispetto alla resistenza mostrata dai fili prodotti mediante metodi della tecnica nota comprendenti una fase di elettrodeposizione.

Inoltre, una ulteriore fase di cordatura di una pluralità di fili di acciaio rivestiti da ottone ottenuti come descritto sopra ha consentito di ottenere una cordicella destinata al rinforzo di materiale elastomerici, quali ad esempio le strisce di cintura di un pneumatico.

In modo di per sè noto, cordicelle prodotte in accordo con il metodo dell'invenzione sono state incorporate in articoli di materiali elastomerici, quali ad esempio semilavorati destinati al confezionamento di pneumatici, tubi, nastri trasportatori, cinghie di trasmissione e cavi.

ESEMPIO 2

Con riferimento alla figura 1, è stata effettuata una serie di fasi preliminari al metodo dell'invenzione come descritto con riferimento all'Esempio 1, con ottenimento di un'anima di filo di acciaio di diametro iniziale pari a circa 1,4 mm.

In accordo con una prima fase del metodo dell'invenzione, l'anima di acciaio è stata fatta avanzare in modo sostanzialmente continuo lungo una prefissata direzione di avanzamento. Più in particolare, l'anima di acciaio è stata alimentata all'interno di una camera di deposizione quale quella descritta con riferimento all'Esempio 1, salvo che la

10

. 15

20

25

camera di deposizione comprendeva un catodo a forma di disco di diametro pari a circa 169 mm, costituito da ottone contenente il 63,5% in peso di rame e zinco a completamento. L'anima di acciaio è stata alimentata in modo sostanzialmente continuo in tale camera ad una velocità di circa 36 m/min e, in accordo con una seconda fase del metodo, sull'anima di acciaio è stato quindi depositato in modo sostanzialmente continuo, mediante magnetron sputtering, uno strato di rivestimento di ottone, di spessore iniziale pari a circa 1,5 μm.

A tale scopo, dopo aver instaurato una pressione di circa 3*10⁻³ mbar all'interno della camera di deposizione, l'anima (vale a dire l'anodo) è stata fatta scorrere più volte mediante i mezzi di rinvio parallelamente al catodo a forma di disco ad una velocità di circa 36 m/min sino al raggiungimento del suddetto spessore di rivestimento iniziale.

Più in particolare, è stata usata una tensione pari a circa 540 V ed una corrente pari a circa 5,7 A. Con tali valori preferiti di tensione, di corrente e con l'anzidetto valore preferito di pressione del gas, nell'esempio effettuato, in cui la distanza tra catodo e anodo è stata mantenuta pari a circa 29 mm, si è raggiunta una velocità di deposizione dell'ottone pari a circa 600 nm/min.

Successivamente, in accordo con una terza fase del metodo dell'invenzione, l'anima di acciaio così rivestita è stato trafilata in modo sostanzialmente continuo in un bagno contenente un olio lubrificante utilizzando filiere in carburo di tungsteno, sino ad ottenere un'anima di diametro finale pari a circa 0,25 mm ed uno strato di rivestimento metallico di spessore finale pari a circa 0,2 µm.

La trafilatura dell'anima così rivestita è risultata facilitata grazie alle caratteristiche di deformabilità del rivestimento di ottone che, ad un'analisi mediante diffrazione a raggi X, è risultato essere costituito da sola fase α .

Al termine della suddetta fase di trafilatura, si è ottenuto un filo di acciaio rivestito uniformemente ed omogeneamente da ottone.

Da quanto più sopra descritto ed illustrato risultano immediatamente evidenti tutti i vantaggi conseguiti dall'invenzione e segnatamente quelli correlati alla possibilità di ottenere un filo metallico comprendente uno strato di rivestimento metallico uniforme e

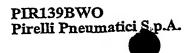
omogeneo, avente migliorate proprietà di resistenza alla corrosione.



20

RIVENDICAZIONI

- 1. Metodo per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, detta anima avendo un diametro iniziale prefissato, comprendente le seguenti fasi di:
- 5 a) far avanzare detta anima lungo una prefissata direzione di avanzamento;
 - b) depositare su detta anima uno strato di rivestimento metallico di spessore iniziale prefissato mediante una tecnica di deposizione al plasma; e
 - c) trafilare l'anima così rivestita sino ad ottenere un filo comprendente un'anima avente un diametro finale inferiore a detto diametro iniziale prefissato ed uno strato di rivestimento metallico di spessore finale inferiore a detto spessore iniziale prefissato.
 - 2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui dette fasi di avanzamento, di deposizione e di trafilatura sono attuate in modo sostanzialmente continuo.
 - 3. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detta anima viene fatta avanzare ad una velocità compresa nell'intervallo da circa 10 a circa 80 m/min.
- 4. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detta anima viene fatta avanzare secondo un percorso tale da essere sottoposta a detta fase di deposizione una pluralità di volte.
 - 5. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detta tecnica di deposizione al plasma è scelta nel gruppo comprendente: vaporizzazione ionica, evaporazione ad arco voltaico, spruzzatura al plasma, deposizione chimica in fase vapore attivata da plasma (PECVD).
 - 6. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detta anima è realizzata in acciaio.
 - 7. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detto metallo di rivestimento è scelto nel gruppo comprendente: rame, zinco, manganese, cobalto, stagno, molibdeno, ferro e loro leghe.
- 8. Metodo secondo la rivendicazione 7, in cui detto metallo di rivestimento è ottone.
 - 9. Metodo secondo la rivendicazione 8, in cui detto metallo di rivestimento è ottone contenente da circa 60 a circa 72% in peso di rame.
 - 10. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detto spessore iniziale dello strato di rivestimento metallico è pari ad almeno 0,5 μm circa.



. 5

15

20

25

- 11. Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui detto spessore iniziale dello strato di rivestimento metallico è compreso tra circa 0,5 e circa 2 µm.
- 12. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detta fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere un'anima avente un diametro finale ridotto di circa il 75-95% rispetto al diametro iniziale dell'anima.
- 13. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 12, in cui detta fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere uno strato di rivestimento avente uno spessore finale ridotto di circa il 75-95% rispetto allo spessore iniziale dello strato di rivestimento.
- 14. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detto diametro iniziale dell'anima è compreso tra circa 0,85 e circa 3 mm e detta fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere un'anima avente un diametro finale compreso nell'intervallo 0,10-0,50 mm.
 - 15. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 14, in cui detto spessore iniziale dello strato di rivestimento è compreso tra circa 0,5 e circa 2 µm e detta fase di trafilatura è attuata in modo tale da ottenere uno strato di rivestimento metallico avente uno spessore finale compreso nell'intervallo 80-350 nm.
 - 16. Filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, ottenuto mediante un metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-15.
 - 17. Filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima metallica ed uno strato di rivestimento metallico, caratterizzato dal fatto che detto metallo di rivestimento è ottone e dal fatto che la variazione in percentuale della quantità di rame in detto strato di rivestimento è inferiore a circa l'1% in direzione radiale del filo.
 - 18. Filo metallico secondo la rivendicazione 17, in cui detta anima è realizzata in acciaio.
 - 19. Filo metallico secondo la rivendicazione 17, in cui detto metallo di rivestimento è ottone contenente da circa 60 a circa 72% in peso di rame.
 - 20. Filo metallico secondo la rivendicazione 19, in cui la variazione in percentuale della quantità di rame in detto strato di rivestimento è inferiore a circa lo 0,5% in direzione

assiale del filo.

- 21. Filo metallico secondo le rivendicazioni 18 e 19, in cui la variazione in peso della quantità di ottone in detto strato di rivestimento è inferiore a meno di 0,15 g di ottone/kg di acciaio in direzione assiale del filo.
- 22. Filo metallico secondo le rivendicazioni 18 e 19, in cui la variazione in peso della quantità di ottone in detto strato di rivestimento è inferiore a meno di 0,15 g di ottone/kg di acciaio in direzione radiale del filo.
 - 23. Filo metallico secondo la rivendicazione 17, in cui detta anima ha un diametro compreso nell'intervallo 0,10-0,50 mm.
- 24. Filo metallico secondo la rivendicazione 17, in cui detto strato di rivestimento metallico ha uno spessore compreso nell'intervallo 80-350 nm.
 - 25. Metodo per produrre una cordicella metallica destinata al rinforzo di materiali elastomerici, comprendente le fasi di produrre una pluralità di fili secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-15 e cordare detta pluralità di fili così prodotta.
- 26. Cordicella metallica destinata al rinforzo di materiali elastomerici, comprendente una pluralità di fili secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 16-24.

RIASSUNTO

Vengono descritti un metodo per produrre un filo metallico destinato al rinforzo di materiali elastomerici, del tipo comprendente un'anima ed uno strato di rivestimento metallico, nonché un filo metallico ed una cordicella metallica destinati al rinforzo di tali materiali.

Il metodo comprende le seguenti fasi di:

- a) far avanzare un'anima metallica di diametro iniziale prefissato lungo una prefissata direzione di avanzamento;
- b) depositare sull'anima metallica uno strato di rivestimento metallico di spessore iniziale prefissato mediante una tecnica di deposizione al plasma; e
- c) trafilare l'anima così rivestita sino ad ottenere un filo comprendente un'anima avente un diametro finale inferiore a detto diametro iniziale prefissato ed uno strato di rivestimento metallico di spessore finale inferiore a detto spessore iniziale prefissato.

 Vantaggiosamente, è possibile ottenere un filo rivestito in modo uniforme e omogeneo, in cui le variazioni di quantità di metallo deposto ed i gradienti di concentrazione dei

componenti di leghe metalliche sono minimizzati sia in direzione assiale sia in direzione

radiale.

10

15



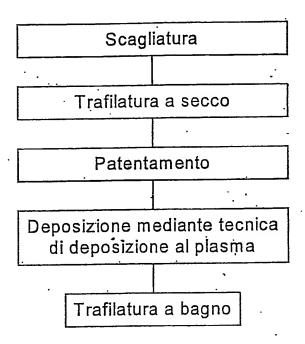


Fig. 1

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

| Defects in the images include but are not limited to the items checked: |
|---|
| ☐ BLACK BORDERS |
| ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES |
| ☐ FADED TEXT OR DRAWING |
| BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY |
| OTHER. |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.